

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. August 2001 (30.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/62848 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 51/04, (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
55/02, C08F 279/02, 279/04, C08L 25/12 SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01493 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Februar 2001 (12.02.2001) CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
(25) Einreichungssprache: Deutsch LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
(30) Angaben zur Priorität: 100 08 420.6 23. Februar 2000 (23.02.2000) DE eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): EICHENAUER, Her-
bert [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Strasse 3, 41539 Dor-
magen (DE). SCHMIDT, Adolf [DE/DE]; Richard-Wag-
ner-Ring 10, 74740 Adelsheim (DE). JANSEN, Ulrich
[DE/DE]; Stürzelberger Strasse 50, 41541 Dormagen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER COMPOSITIONS WITH IMPROVED PROPERTY CONSTANCY

(54) Bezeichnung: POLYMERZUSAMMENSETZUNGEN MIT VERBESSERTER EIGENSCHAFTSKONSTANZ

(57) Abstract: The invention relates to polymer compositions of particular graft rubber polymers, during the production of which,
rubbers of defined particle size are obtained by seed polymerisation, using seed latex particles of defined particle size.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Polymerzusammensetzungen spezieller Propfkautschukpolymerisate, bei
deren Herstellen unter Verwendung von Saatlatexteilchen mit definierten Teilchendurchmessern durch Saatpolymerisation erhaltene
Kautschuke mit definierten Teilchendurchmessern eingesetzt werden.

WO 01/62848 A1

Polymerzusammensetzungen mit verbesserter Eigenschaftskonstanz

5 ABS-Formmassen bzw. Formmassen vom ABS-Typ werden schon seit vielen Jahren in großen Mengen als thermoplastische Harze für die Herstellung von Formteilen aller Art eingesetzt. Dabei kann das Eigenschaftsspektrum dieser Harze in weiten Bereichen variiert werden.

10 Als besonders wichtige Eigenschaften von ABS-Formmassen seien Zähigkeit (Schlagzähigkeit, Kerbschlagzähigkeit), E-Modul, Verarbeitbarkeit (MVR), Wärmeformbeständigkeit, Oberflächenglanz genannt, wobei es in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet im allgemeinen auf definierte Eigenschaftskombinationen ankommt.

15 Ein besonders wichtiges Merkmal für den Verarbeiter von ABS-Formmassen stellt, insbesondere bei Nutzung vollautomatischer Fertigungsanlagen, die Konstanz von Eigenschaften oder Eigenschaftskombinationen der zu verarbeitenden Formmassen dar.

20 Zwar lassen sich durch Nutzung moderner Verfahren bei der ABS-Herstellung (z.B. Computersteuerung von Polymerisation und Compoundierung) Produkte mit relativ engen Toleranzgrenzen herstellen, trotzdem ist für spezielle Anwendungen eine nur über die Produktzusammensetzung bzw. den Produktaufbau erreichbare noch höhere Eigenschaftskonstanz notwendig.

25 Es bestand daher die Aufgabe, thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ herzustellen, die auch bei Schwankungen der einzelnen Einsatzkomponenten für die wichtigsten Eigenschaften von Ansatz zu Ansatz sehr konstante Werte aufweisen. Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch Einsatz von Kombinationen spezieller Pfropfkautschukpolymerisate, bei deren Herstellung unter Verwendung von Saat-
30 latexteilchen mit definierten Teilchendurchmessern durch Saatpolymerisation erhaltene Kautschuke mit definierten Teilchendurchmessern eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind Polymerzusammensetzungen enthaltend

- 5 I) mindestens ein Pffropfkautschukpolymerisat erhalten durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid oder Mischungen hieraus, in Gegenwart eines Butadienpolymerisatlatex (A) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 230 bis 330 nm, vorzugsweise von 240 bis 320 nm und besonders bevorzugt von 250 bis 310 nm,
- 10 II) mindestens ein Pffropfkautschukpolymerisat erhalten durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid oder Mischungen hieraus, in Gegenwart eines Butadienpolymerisatlatex (B) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 340 bis 480 nm, vorzugsweise von 350 bis 470 nm und besonders bevorzugt von 360 bis 460 nm, gegebenenfalls
- 15 III) mindestens ein Pffropfkautschukpolymerisat erhalten durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid oder Mischungen hieraus, in Gegenwart eines Butadienpolymerisatlatex (C) und
- 20 IV) mindestens ein kautschukfreies Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid oder Mischungen hieraus ersetzt werden kann,
- 25 30

dadurch gekennzeichnet, dass die Butadienpolymerisatlatices (A) und (B) erhalten werden durch Saatpolymerisation unter Verwendung von mindestens einem Butadienpolymerisatlatex (C) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 220 nm, vorzugsweise von 20 bis 210 nm und besonders bevorzugt von 30 bis 200 nm als Saatlatex und die Pffropfkautschukkomponente III) erhalten wird durch Pffropfpolymerisation in Gegenwart mindestens eines für (A) und (B) als Saatlatex eingesetzten Butadienpolymerisatlatex (C).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen, wobei die Butadienpolymerisatlatices (A) und (B) erhalten werden durch Saatpolymerisation unter Verwendung von mindestens einem Butadienpolymerisatlatex (C) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 220 nm als Saatlatex und die Pffropfkautschukkomponente III) erhalten wird durch Pffropfpolymerisation in Gegenwart mindestens eines für (A) und (B) als Saatlatex eingesetzten Butadienpolymerisatlatex (C).

Im allgemeinen können die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen die Pffropfkautschukkomponenten (I) und (II) und gegebenenfalls (III) in beliebigen Anteilen enthalten, bevorzugt in Anteilen von 1 bis 60 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt in Anteilen von 5 bis 50 Gew.-Teilen, und die kautschukfreie Harzkomponente (IV) bevorzugt in Anteilen von 40 bis 99 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt in Anteilen von 50 bis 95 Gew.-Teilen.

Das Gewichtsverhältnis (I):(II):(III) kann in weiten Grenzen variiert werden; üblicherweise beträgt das Gewichtsverhältnis (I):(II) 90:10 bis 10:90, vorzugsweise 80:20 bis 20:80 und besonders bevorzugt 70:30 bis 35:65 und bei Mitverwendung von (III) das Gewichtsverhältnis [(I)+(II)]:(III) 10:90 bis 80:20, vorzugsweise 20:80 bis 70:30 und besonders bevorzugt 25:75 bis 65:35.

Außer den genannten Polymerkomponenten können die erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen weitere kautschukfreie nicht aus Vinylmonomeren aufge-

baute Thermoplastharze enthalten, wobei man diese Thermoplastharze in Mengen bis zu 1000 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 700 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt bis zu 500 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile I + II + III + IV) verwendet.

5

Die Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) werden durch Emulsionspolymerisation von Butadien nach der sogenannten Saatpolymerisationstechnik hergestellt, bei der zunächst ein feinteiliges Polymerisat, vorzugsweise ein Butadienpolymerisat, als Saatlatex hergestellt und dann durch Weiterumsatz mit Butadien enthaltenden Monomeren zu größeren Teilchen weiterpolymerisiert wird (siehe z.B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe Teil 1, S. 339 (1961), Thieme Verlag Stuttgart). Dabei wird vorzugsweise unter Verwendung des Saat-Batch-Verfahrens oder Verwendung des Saat-Zulauf-Verfahrens gearbeitet.

15 Als Comonomere können bis zu 50 Gew.-% (bezogen auf die gesamte zur Butadienpolymerisatherstellung eingesetzte Monomermenge) eines oder mehrerer mit Butadien copolymerisierbarer Monomere eingesetzt werden.

20 Beispiele für solche Monomere sind Isopren, Chloropren, Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrole, C₁-C₈-Alkylacrylate, C₁-C₈-Alkylmethacrylate, Alkylenglykoldiacrylate, Alkylenglykoldimethacrylate, Divinylbenzol; vorzugsweise wird Butadien alleine oder in Abmischung mit bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise mit bis zu 10 Gew.-% Styrol und/oder Acrylnitril eingesetzt.

25 Als Saatlatexpolymere werden vorzugsweise Butadienpolymerisate wie z.B. Polybutadien, Butadien / Styrol – Copolymerisate, Butadien / Acrylnitril – Copolymerisate oder Polymerisate aus den oben genannten Monomeren eingesetzt.

30 Im Prinzip können auch andere feinteilige Latexpolymere wie z.B. Polystyrol oder Styrolcopolymerisate, Polymethylmethacrylat oder Methylmethacrylatcopolymere sowie Polymerisate anderer Vinylmonomere verwendet werden.

Bevorzugte Saatlatexpolymere sind Polybutadienlatices.

5 Dabei werden bei der Herstellung des Butadienpolymerisatlatex (A) und des Butadienpolymerisatlatex (B) Saatlatices (C) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 10 bis 220 nm, vorzugsweise 20 bis 210 nm und besonders bevorzugt 30 bis 200 nm eingesetzt.

10 Bei Verwendung von Saatlatices (C) mit mittleren Teilchendurchmessern d_{50} oberhalb 80 nm, vorzugsweise oberhalb 90 nm und besonders bevorzugt oberhalb 100 nm werden auch die Saatlatices (C) selbst vorzugsweise durch Saatpolymerisation hergestellt. Dazu werden vorzugsweise Saatlatices (D) mit mittleren Teilchendurchmessern d_{50} von 10 bis 60 nm, vorzugsweise 20 bis 50 nm, eingesetzt.

15 Der Butadienpolymerisatlatex (A) besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 230 bis 330 nm, vorzugsweise von 240 bis 320 nm und besonders bevorzugt von 250 bis 310 nm.

20 Der Gelgehalt von (A) beträgt 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 45 bis 70 Gew.-%.

25 Der Butadienpolymerisatlatex (B) besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 340 bis 480 nm, vorzugsweise von 350 bis 470 nm und besonders bevorzugt von 360 bis 460 nm.

Der Gelgehalt von (B) beträgt 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.-%.

30 Der Butadienpolymerisatlatex (C) besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 10 bis 220 nm, vorzugsweise von 20 bis 210 nm und besonders bevorzugt von 30 bis 200 nm.

Der Gelgehalt von (C) beträgt 30 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 92 Gew.-%.

- 5 Der Saatlatex (D), vorzugsweise ein Butadienpolymerisatlatex, besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 10 bis 60 nm, vorzugsweise 20 bis 50 nm.

Der Gelgehalt von (D) beträgt 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 85 Gew.-%.

10

- Die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers d_{50} kann durch Ultrazentrifugenmessung ermittelt werden (vgl. W. Scholtan, H.Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, S. 782 bis 796 (1972)), die angegebenen Werte für den Gelgehalt beziehen sich auf die Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben-Weyl, 15 Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

- Die Gelgehalte der Butadienpolymerisatlatices (A), (B), (C) und (D) können in prinzipiell bekannter Weise durch Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen 20 eingestellt werden (z.B. hohe Reaktionstemperatur und/oder Polymerisation bis zu hohem Umsatz sowie gegebenenfalls Zusatz vernetzend wirkender Substanzen zur Erzielung eines hohen Gelgehaltes oder z.B. niedrige Reaktionstemperatur und/oder Abbruch der Polymerisationsreaktion vor Eintreten einer zu starken Vernetzung sowie gegebenenfalls Zusatz von Molekulargewichtsreglern wie beispielsweise n- 25 Dodecylmercaptan oder t-Dodecylmercaptan zur Erzielung eines niedrigen Gelgehaltes). Als Emulgator können übliche anionische Emulgatoren wie Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Aralkylsulfonate, Seifen gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren sowie alkalischer disproportionierter oder hydrierter Abietin- oder Tallölsäuren verwendet werden, vorzugsweise werden Emulgatoren mit Carboxylgruppen (z.B. Salze 30 von C_{10} - C_{18} -Fettsäuren, disproportionierte Abietinsäure, Emulgatoren gemäß DE-OS 36 39 904 und DE-OS 39 13 509) eingesetzt.

Die Herstellung der Pfropfkautschukpolymerisate (I), (II) und (III) kann beliebig durch separate Pfropfung der Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) in getrennten Reaktionen oder durch gemeinsame Pfropfung beliebiger Mischungen ausgewählt aus den Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) während einer Reaktion oder zweier Reaktionen oder dreier Reaktionen durchgeführt werden.

Dabei können die Pfropfpolymerisation(en) nach beliebigen Verfahren durchgeführt werden, vorzugsweise wird bzw. werden sie so durchgeführt, dass das Monomergemisch kontinuierlich zum Butadienpolymerisatlatex (A) bzw. zum Butadienpolymerisatlatex (B) bzw. zum Butadienpolymerisatlatex (C) bzw. zu beliebigen Gemischen ausgewählt aus den Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) gegeben und polymerisiert wird.

Dabei werden bevorzugt spezielle Monomer-/Kautschuk-Verhältnisse eingehalten und die Monomeren in einer bekannten Weise zum Kautschuk gegeben.

Zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Komponenten (I), (II) und (III) werden vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-Teile, eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril, das gegebenenfalls bis zu 50 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmenge der in der Pfropfpolymerisation eingesetzten Monomeren) eines oder mehrerer Comonomerer enthalten kann, in Gegenwart von vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf Feststoff) des Butadienpolymerisatlatex (A) bzw. des Butadienpolymerisatlatex (B) bzw. des Butadienpolymerisatlatex (C) bzw. beliebiger Gemische ausgewählt aus den Butadienpolymerisatlatices (A), (B) und (C) polymerisiert.

Die bei der Pfropfpolymerisation eingesetzten Monomeren sind vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 95:5 bis 50:50, besonders bevorzugt im Gew.-Verhältnis 80:20 bis 65:35, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch copolymerisierbare Monomere, vorzugsweise durch α -

Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden können. Prinzipiell können zusätzlich beliebige weitere copolymerisierbare Vinylmonomere in Mengen bis ca. 10 Gew.-% (bezogen auf Gesamtmenge der Monomeren) mitverwendet werden.

5

Zusätzlich können bei der Pffropfpolymerisation Molekulargewichtsregler eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomermenge in der Pffropfpolymerisationstufe).

10

Geeignete Molekulargewichtsregler sind beispielsweise Alkylmercaptane wie n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan; dimeres α -Methylstyrol; Terpinolen.

15

Als Initiatoren kommen anorganische und organische Peroxide, z.B. H_2O_2 , Di-tert.-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Azoinitiatoren wie Azobisisobutyronitril, anorganische Persalze wie Ammonium-, Natrium- oder Kaliumpersulfat, Kaliumperphosphat, Natriumperborat sowie Redox-Systeme in Betracht. Redox-Systeme bestehen in der Regel aus einem organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel, wobei im Reaktionsmedium zusätzlich Schwermetallionen vorhanden sein können (siehe Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 14/1, S. 263 bis 297).

20

Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 25°C bis 160°C, vorzugsweise 40°C bis 90°C. Geeignete Emulgatoren sind oben angegeben.

25

Dabei kann nach üblicher Temperaturführung, z.B. isotherm, gearbeitet werden; vorzugsweise wird die Pffropfpolymerisation jedoch so durchgeführt, dass der Temperaturunterschied zwischen Beginn und Ende der Reaktion mindestens 10°C, vorzugsweise mindestens 15°C und besonders bevorzugt mindestens 20°C beträgt.

30

Zur Erzeugung der erfindungsgemäßen Komponenten I), II) und III) kann die Pffropfpolymerisation vorzugsweise durch Monomerenzulauf derart durchgeführt werden, dass innerhalb der ersten Hälfte der Gesamtmonomerenzudosierzeit 55 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 65 bis 75 Gew.-% der gesamten bei der Pffropfpolymerisation einzusetzenden Monomeren zudosiert werden; der verbleibende Monomeranteil wird innerhalb der zweiten Hälfte der Gesamtmonomerezudosierzeit zudosiert.

Als kautschukfreie Copolymerisate IV) werden vorzugsweise Copolymerisate des Styrols und Acrylnitrils im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50 verwendet, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate IV) mit Anteilen an eingebauten Acrylnitril-Einheiten <30 Gew.-%.

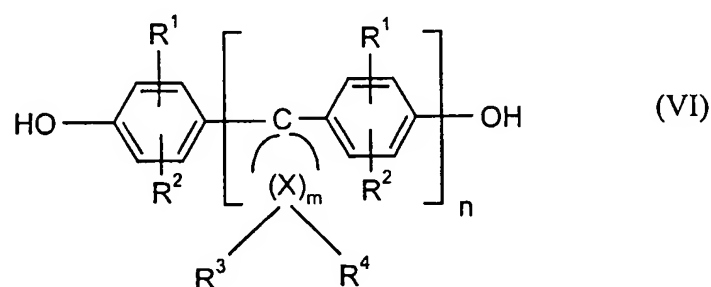
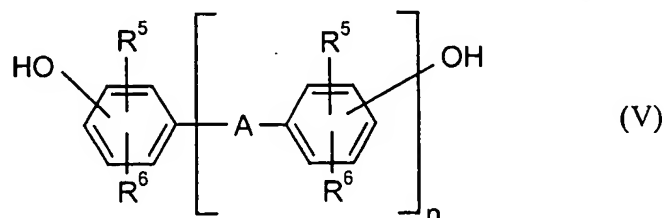
Diese Copolymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von 20 000 bis 200 000 bzw. Grenzviskositäten $[\eta]$ von 20 bis 110 ml/g (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C).

Einzelheiten zur Herstellung dieser Harze sind beispielsweise in der DE-AS 2 420 358 und der DE-AS 2 724 360 beschrieben. Durch Masse- bzw. Lösungspolymerisation hergestellte Vinylharze haben sich besonders bewährt. Die Copolymerisate können allein oder in beliebiger Mischung zugesetzt werden.

Außer aus Vinylmonomeren aufgebauten Thermoplastharzen ist auch die Verwendung von Polykondensaten z.B. aromatischen Polycarbonaten, aromatischen Polyestercarbonaten, Polyestern, Polyamiden als kautschukfreies Copolymerisat in den erfindungsgemäßen Formmassen möglich.

Geeignete thermoplastische Polycarbonate und Polyestercarbonate sind bekannt (vgl. z.B. DE-A 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396, DE-A 3 077 934), z.B. herstellbar durch Umsetzung von Diphenolen der Formeln (V) und (VI)

5



worin

10

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -CO- ist,

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Halogen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom stehen,

15

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen bevorzugt Chlor oder Brom, C₁-C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, oder C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-alkyl, insbesondere Benzyl, bedeuten,

20

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 ist,

n 0 oder 1 ist,

R^3 und R^4 für jedes X individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten und

5

X Kohlenstoff bedeutet,

mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, durch
10 Phasengrenzflächen-Polykondensation oder mit Phosgen durch Polykondensation in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren), wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

15 Geeignete Diphenole der Formeln (V) und (VI) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dichlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan,
20 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethylcyclopentan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (V) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und
25 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, bevorzugtes Phenol der Formel (VI) ist 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Es können auch Mischungen von Diphenolen eingesetzt werden.

30 Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-tert.-Butylphenol, langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)phenol gemäß DE-A 2 842 005, Mono-

alkylphenole, Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 3 506 472, wie p-Nonylphenol, 2,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die erforderliche Menge an Kettenabbrechern ist im allgemeinen 0,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der Diphenole (V) und (VI).

Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate können linear oder verzweigt sein; verzweigte Produkte werden vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei - oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen, erhalten.

Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyestercarbonate können aromatisch gebundenes Halogen, vorzugsweise Brom und/oder Chlor, enthalten; vorzugsweise sind sie halogenfrei.

Sie haben mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w , Gewichtsmittel) bestimmt z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

Geeignete thermoplastische Polyester sind vorzugsweise Polyalkylenterephthalate, d.h., Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Diolen und Mischungen solcher Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973).

In bevorzugten Polyalkylenterephthalaten sind 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Dicarbonsäurereste, Terephthalsäurereste und 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Diolreste, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

- 5 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten 0 bis 20 Mol-% Reste anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexandi-methanol-1,4, 3-Methylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).
- 10
- 15 Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basiger Carbonsäuren, wie sie in der DE-OS 1 900 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit. Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des
- 20 Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

25

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der oben genannten Alkoholkomponenten hergestellt sind: besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykolbutandiol-1,4)-terephthalate.

Die vorzugsweise geeigneten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,2 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

5

Geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein.

10

Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylen-diamin und/oder Hexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

15

Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7-12 C-Atomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

20

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethyldiamin, Hexamethyldiamin, Decamethyldiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, m- und/oder p-Xylylen-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl,3,5,5,-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Azelainsäure, Decandicar-

25

30

bonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

5 Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie ϵ -Aminocapronsäure, ω -Aminoundecansäure oder ω -Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden.

10 Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethyldiamin und weiteren Diaminen wie 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und ϵ -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthal-
15 säure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin.

Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der stellungsisomeren Diaminodicyclohexylmethane eingesetzt werden, die sich zusammen-
20 setzen aus

70 bis 99 Mol-% des 4,4'-Diamino-Isomeren

1 bis 30 Mol-% des 2,4'-Diamino-Isomeren

0 bis 2 Mol-% des 2,2'-Diamino-Isomeren und

25

gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

- 5 Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten 1 bis 60 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-Teile Pffropfpolymerkomponenten I), II) und III) und 40 bis 99 Gew.-Teile, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-Teile kautschukfreies Copolymerisat.

- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen erfolgt durch Vermischen der Komponenten I), II) und III) und IV) auf üblichen Mischaggregaten (vorzugsweise auf Mehrwalzenstühlen, Mischextrudern oder Innenknetern).

- 15 Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen, wobei man die Komponenten I), II) und III) und IV) vermischt und bei erhöhter Temperatur, im allgemeinen bei Temperaturen von 150°C bis 300°C, compoundiert und extrudiert.

- 20 Den erfindungsgemäßen Formmassen können bei Herstellung, Aufarbeitung, Weiterverarbeitung und Endverformung die erforderlichen bzw. zweckmäßigen Additive zugesetzt werden, z.B. Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Peroxidzerstörer, Antiostatika, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Füll- oder Verstärkerstoffe (Glasfasern, Kohlefasern, etc.), Farbmittel.

- 25 Die Endverformung kann auf handelsüblichen Verarbeitungsaggregaten vorgenommen werden und umfaßt z.B. Spritzgießverarbeitung, Plattenextrusion mit gegebenenfalls anschließender Warmverformung, Kaltverformung, Extrusion von Rohren und Profilen, Kalanderverarbeitung.

- 30 In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Teile immer Gewichtsteile und die angegebenen % immer Gew.-%, wenn nicht anders angegeben.

Beispiele:**Komponenten****5 ABS-Pfropfpolymerisat 1 (erfindungsgemäß)**

29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlates mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 118 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 289 nm und einem Gelgehalt von 66 Gew.-% und 29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlates mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 137 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 399 nm und einem Gelgehalt von 80 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 59°C erwärmt und mit 0,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) versetzt wird.

Danach werden 42 Gew.-Teile eines Gemisches aus 73 Gew.-% Styrol, 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,12 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan innerhalb 6 Stunden gleichmäßig zudosiert; parallel dazu wird 1 Gew.-Teil (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Deutschland, gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über einen Zeitraum von 6 Stunden zudosiert. Im Laufe der 6 Stunden wird die Reaktionstemperatur von 59°C auf 80°C angehoben. Nach einer zweistündigen Nachreaktionszeit bei 80°C wird der Pfropflatex nach Zugabe von ca. 1,0 Gew.-Teilen eines phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende feuchte Pulver bei 70°C getrocknet.

ABS-Pfropfpolymerisat 2 (erfindungsgemäß)

29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlates mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 118 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit
5 einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 289 nm und einem Gelgehalt von 66 Gew.-% und 29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlates mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 118 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 410 nm und einem Gelgehalt von 85 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 59°C erwärmt und mit 0,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) versetzt wird.

15 Danach werden 42 Gew.-Teile eines Gemisches aus 73 Gew.-% Styrol, 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,12 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan innerhalb 6 Stunden gleichmäßig zudosiert; parallel dazu wird 1 Gew.-Teil (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Deutschland, gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über einen
20 Zeitraum von 6 Stunden zudosiert. Im Laufe der 6 Stunden wird die Reaktionstemperatur von 59°C auf 80°C angehoben. Nach einer zweistündigen Nachreaktionszeit bei 80°C wird der Pfropflatex nach Zugabe von ca. 1,0 Gew.-Teilen eines phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende feuchte Pulver bei
25 70°C getrocknet.

ABS-Pfropfpolymerisat 3 (erfindungsgemäß)

29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlates mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 118 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadien-

30

latex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 289 nm und einem Gelgehalt von 66 Gew.-% und 29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlats mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 137 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 456 nm und einem Gelgehalt von 76 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 59°C erwärmt und mit 0,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) versetzt wird.

Danach werden 42 Gew.-Teile eines Gemisches aus 73 Gew.-% Styrol, 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,12 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan innerhalb 6 Stunden gleichmäßig zudosiert; parallel dazu wird 1 Gew.-Teil (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Deutschland, gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über einen Zeitraum von 6 Stunden zudosiert. Im Laufe der 6 Stunden wird die Reaktionstemperatur von 59°C auf 80°C angehoben. Nach einer zweistündigen Nachreaktionszeit bei 80°C wird der Pfropflatex nach Zugabe von ca. 1,0 Gew.-Teilen eines phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende feuchte Pulver bei 70°C getrocknet.

20

ABS-Pfropfpolymerisat 4 (erfindungsgemäß)

29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlats mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 118 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 289 nm und einem Gelgehalt von 66 Gew.-% und 29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlats mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 137 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 445 nm und einem Gelgehalt von 84 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Fest-

stoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 59°C erwärmt und mit 0,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) versetzt wird.

5 Danach werden 42 Gew.-Teile eines Gemisches aus 73 Gew.-% Styrol, 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,12 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan innerhalb 6 Stunden gleichmäßig zudosiert; parallel dazu wird 1 Gew.-Teil (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Deutschland, gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über einen Zeitraum von 6 Stunden zudosiert. Im Laufe der 6 Stunden wird die Reaktions-
10 temperatur von 59°C auf 80°C angehoben. Nach einer zweistündigen Nachreaktionszeit bei 80°C wird der Pfropflatex nach Zugabe von ca. 1,0 Gew.-Teilen eines phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende feuchte Pulver bei
15 70°C getrocknet.

ABS-Pfropfpolymerisat 5 (Vergleich)

Die Vorschrift „ABS-Pfropfpolymerisat 1“ wird wiederholt, wobei ein Gemisch aus Polybutadienlatices, die jeweils ohne Verwendung von Saatlatex hergestellt werden,
20 eingesetzt wird (29 Gew.-Teile Polybutadienlatex (gerechnet als Feststoff) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 299 nm und einem Gelgehalt von 70 Gew.-% und 29 Gew.-Teile Polybutadienlatex (gerechnet als Feststoff) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 391 nm und einem Gelgehalt von 80 Gew.-%).

ABS-Pfropfpolymerisat 6 (Vergleich)

Die Vorschrift „ABS-Pfropfpolymerisat 2“ wird wiederholt, wobei ein Gemisch aus Polybutadienlatices, die jeweils ohne Verwendung von Saatlatex hergestellt werden,
30 eingesetzt wird (29 Gew.-Teile Polybutadienlatex (gerechnet als Feststoff) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 299 nm und einem Gelgehalt von 70 Gew.-%

und 29 Gew.-Teile Polybutadienlatex (gerechnet als Feststoff) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 416 nm und einem Gelgehalt von 87 Gew.-%).

ABS-Pfropfpolymerisat 7 (Vergleich)

5

Die Vorschrift „ABS-Pfropfpolymerisat 3“ wird wiederholt, wobei ein Gemisch aus Polybutadienlatices, die jeweils ohne Verwendung von Saatlatex hergestellt werden, eingesetzt wird (29 Gew.-Teile Polybutadienlatex (gerechnet als Feststoff) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 282 nm und einem Gelgehalt von 49 Gew.-% und 29 Gew.-Teile Polybutadienlatex (gerechnet als Feststoff) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 432 nm und einem Gelgehalt von 81 Gew.-%).

10

ABS-Pfropfpolymerisat 8 (erfindungsgemäß)

15

29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlates mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 111 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 305 nm und einem Gelgehalt von 55 Gew.-% und 29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlates mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 137 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 404 nm und einem Gelgehalt von 81 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 59°C erwärmt und mit 0,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) versetzt wird.

20

25

Danach werden 42 Gew.-Teile eines Gemisches aus 73 Gew.-% Styrol, 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,12 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan innerhalb 6 Stunden gleichmäßig zudosiert; parallel dazu wird 1 Gew.-Teil (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Deutschland, gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über einen

30

Zeitraum von 6 Stunden zudosiert. Im Laufe der 6 Stunden wird die Reaktionstemperatur von 59°C auf 80°C angehoben. Nach einer zweistündigen Nachreaktionszeit bei 80°C wird der Ppropflatex nach Zugabe von ca. 1,0 Gew.-Teilen eines phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch
5 koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende feuchte Pulver bei 70°C getrocknet.

ABS-Pfropfpolymerisat 9 (erfindungsgemäß)

10 29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlax mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 111 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 305 nm und einem Gelgehalt von 55 Gew.-% und 29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung
15 eines Polybutadiensaatlax mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 137 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 405 nm und einem Gelgehalt von 75 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 59°C erwärmt und mit 0,5 Gew.-Teilen
20 Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) versetzt wird.

Danach werden 42 Gew.-Teile eines Gemisches aus 73 Gew.-% Styrol, 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,12 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan innerhalb 6 Stunden gleichmäßig zudosiert; parallel dazu wird 1 Gew.-Teil (gerechnet als Festsubstanz) des
25 Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Deutschland, gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über einen Zeitraum von 6 Stunden zudosiert. Im Laufe der 6 Stunden wird die Reaktionstemperatur von 59°C auf 80°C angehoben. Nach einer zweistündigen Nachreaktionszeit bei 80°C wird der Ppropflatex nach Zugabe von ca. 1,0 Gew.-Teilen eines
30 phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch

koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende feuchte Pulver bei 70°C getrocknet.

ABS-Pfropfpolymerisat 10 (erfindungsgemäß)

5

29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlates mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 111 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlats mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 305 nm und einem
10 Gelgehalt von 55 Gew.-% und 29 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadiensaatlates mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 137 nm durch radikalische Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlats mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 412 nm und einem Gelgehalt von 84 Gew.-% werden mit Wasser auf einen
15 Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach auf 59°C erwärmt und mit 0,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser) versetzt wird.

Danach werden 42 Gew.-Teile eines Gemisches aus 73 Gew.-% Styrol, 27 Gew.-% Acrylnitril und 0,12 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan innerhalb 6 Stunden gleich-
20 mäßig zudosiert; parallel dazu wird 1 Gew.-Teil (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Deutschland, gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über einen Zeitraum von 6 Stunden zudosiert. Im Laufe der 6 Stunden wird die Reaktionstemperatur von 59°C auf 80°C angehoben. Nach einer zweistündigen Nach-
25 reaktionszeit bei 80°C wird der Pfropflats nach Zugabe von ca. 1,0 Gew.-Teilen eines phenolischen Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende feuchte Pulver bei 70°C getrocknet.

ABS-Pfropfpolymerisat 11 (erfindungsgemäß)

50 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines unter Verwendung eines Polybutadien-
saatlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 48 nm durch radikalische
5 Saatpolymerisation hergestellten anionisch emulgierten Polybutadienlatex mit einem
mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 137 nm und einem Gelgehalt von 88 Gew.-%
werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht, wonach
auf 59°C erwärmt und mit 0,5 Gew.-Teilen Kaliumperoxodisulfat (gelöst in Wasser)
versetzt wird.

10

Danach werden 50 Gew.-Teile eines Gemisches aus 73 Gew.-% Styrol, 27 Gew.-%
Acrylnitril und 0,15 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan innerhalb 6 Stunden gleich-
mäßig zudosiert, parallel dazu wird 1 Gew.-Teil (gerechnet als Festsubstanz) des
Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH,
15 Gersthofen, Deutschland, gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser) über einen Zeit-
raum von 6 Stunden zudosiert. Im Laufe der 6 Stunden wird die Reaktionstemperatur
von 59°C auf 80°C angehoben. Nach einer zweistündigen Nachreaktionszeit bei
80°C wird der Pfropflatex nach Zugabe von ca. 1,0 Gew.-Teilen eines phenolischen
Antioxidans mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch koaguliert und nach
20 dem Waschen mit Wasser das resultierende feuchte Pulver bei 70°C getrocknet.

Harzkomponente 1

Statistisches Styrol / Acrylnitril – Copolymerisat (Styrol : Acrylnitril – Gewichtsver-
25 hältnis 72 : 28) mit einem \bar{M}_w von ca. 115.000 und $\bar{M}_w / \bar{M}_n - 1 \leq 2$ erhalten durch
radikalische Lösungspolymerisation.

Harzkomponente 2

Statistisches Styrol / Acrylnitril – Copolymerisat (Styrol : Acrylnitril – Gewichtsverhältnis 72 : 28) mit einem \bar{M}_w von ca. 85.000 und $\bar{M}_w / \bar{M}_n - 1 \leq 2$ erhalten durch
5 radikalische Lösungspolymerisation.

Formmassen

Die oben beschriebenen Polymerkomponenten werden in den in Tabelle 1 angegebenen Anteilen, 2 Gew.-Teilen Ethylendiaminbisstearylamid und 0,1 Gew.-Teilen eines
10 Silikonöls in einem Innenknetter vermischt und nach Granulierung zu Prüfstäben verarbeitet.

Folgende Daten werden ermittelt:

15 Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur (a_k^{RT}) und bei -40°C ($a_k^{-40^\circ\text{C}}$) nach ISO 180/1A (Einheit: kJ/m^2), Kugeldruckhärte (Hc) nach DIN 53 456 (Einheit: N/mm^2) und thermoplastische Fließfähigkeit (MVI) nach DIN 53 735 U (Einheit: $\text{cm}^3/10$ min).

20 Aus den Beispielen (Prüfdaten siehe Tabelle 2) ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Produkte sehr enge Schwankungsbreiten der wichtigsten Eigenschaften (insbesondere Zähigkeit und Verarbeitbarkeit) aufweisen.

Zwar zeigen die Vergleichsprodukte ähnliche Absolutwerte für die geprüften
25 Eigenschaften, die Schwankungsbreiten sind jedoch viel größer.

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Formmassen

Beispiel	ABS-Pfropfpolymerisat											Harzkomponente	
	1 (Gew.- Teile)	2 (Gew.- Teile)	3 (Gew.- Teile)	4 (Gew.- Teile)	5 (Gew.- Teile)	6 (Gew.- Teile)	7 (Gew.- Teile)	8 (Gew.- Teile)	9 (Gew.- Teile)	10 (Gew.- Teile)	11 (Gew.- Teile)	1 (Gew.- Teile)	2 (Gew.- Teile)
1	40	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	60	--
2	--	40	--	--	--	--	--	--	--	--	--	60	--
3	--	--	40	--	--	--	--	--	--	--	--	60	--
4	--	--	--	40	--	--	--	--	--	--	--	60	--
5 (Vergleich)	--	--	--	--	40	--	--	--	--	--	--	60	--
6 (Vergleich)	--	--	--	--	--	40	--	--	--	--	--	60	--
7 (Vergleich)	--	--	--	--	--	--	40	--	--	--	--	60	--
8	--	--	--	--	--	--	--	15	--	--	15	--	70
9	--	--	--	--	--	--	--	--	15	--	15	--	70
10	--	--	--	--	--	--	--	--	--	15	15	--	70

Tabelle 2: Prüfdaten der Formmassen

Beispiel	a_k^{RT} (kJ/m ²)	$a_k^{-40^\circ C}$ (kJ/m ²)	Hc (N/mm ²)	MVI (cm ³ /10min)
1	31,2	21,3	81	9,6
2	30,7	21,3	81	9,6
3	31,1	21,3	80	9,4
4	30,9	21,7	81	9,3
5 (Vergleich)	31,1	19,9	81	7,5
6 (Vergleich)	29,1	17,9	84	8,7
7 (Vergleich)	33,4	15,3	88	9,2
8	17,5	8,6	114	33,4
9	16,9	8,9	114	33,9
10	17,0	9,2	113	33,7

Patentansprüche

1. Polymerzusammensetzungen enthaltend

- 5 I) mindestens ein Pfropfkautschukpolymerisat erhalten durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid oder Mischungen hieraus, in Gegenwart eines
- 10 Butadienpolymerisatlatex (A) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 230 bis 330 nm,
- II) mindestens ein Pfropfkautschukpolymerisat erhalten durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid oder Mischungen hieraus, in Gegenwart eines
- 15 Butadienpolymerisatlatex (B) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 340 bis 480 nm, gegebenenfalls
- III) mindestens ein Pfropfkautschukpolymerisat erhalten durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid oder Mischungen hieraus, in Gegenwart eines
- 20 Butadienpolymerisatlatex (C) und
- IV) mindestens ein kautschukfreies Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid oder Mischungen hieraus ersetzt
- 30

werden kann, dadurch gekennzeichnet, dass die Butadienpolymerisatlatexes (A) und (B) erhalten wurden durch Saatpolymerisation unter Verwendung von mindestens einem Butadienpolymerisatlatex (C) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 220 nm als Saatlatex und die Pfropfkautschukkomponente III) erhalten wurde durch Pfropfpolymerisation in Gegenwart mindestens eines für (A) und (B) als Saatlatex eingesetzten Butadienpolymerisatlatex (C).

2. Polymerzusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend

I) mindestens ein Pfropfkautschukpolymerisat erhalten durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid oder Mischungen hieraus, in Gegenwart eines Butadienpolymerisatlatex (A) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 240 bis 320 nm,

II) mindestens ein Pfropfkautschukpolymerisat erhalten durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid oder Mischungen hieraus, in Gegenwart eines Butadienpolymerisatlatex (B) mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 350 bis 470 nm, gegebenenfalls

III) mindestens ein Pfropfkautschukpolymerisat erhalten durch Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-

Phenylmaleinimid oder Mischungen hieraus, in Gegenwart eines Butadienpolymerisatlatex (C) und

5 IV) mindestens ein kautschukfreies Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid oder Mischungen hieraus ersetzt werden kann,

10 dadurch gekennzeichnet, dass die Butadienpolymerisatlatices (A) und (B) erhalten wurden durch Saatpolymerisation unter Verwendung von mindestens einem Butadienpolymerisatlatex (C) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 20 bis 210 nm als Saatlatex und die Pffropfkautschukkomponente III) erhalten wurde durch Pffropfpolymerisation in Gegenwart mindestens
15 eines für (A) und (B) als Saatlatex eingesetzten Butadienpolymerisatlatex (C).

3. Polymerzusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 und 2 enthaltend zusätzlich mindestens ein Harz ausgewählt aus aromatischem Polycarbonat, aromatischem Polyestercarbonat, Polyester, Polyamid oder Mischungen daraus.

20

4. Polymerzusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Erzeugung der Pffropfkautschukpolymerisate der Monomerenzulauf derart durchgeführt wird, dass innerhalb der ersten Hälfte der Gesamtmonomerzudosierzeit 55 bis 90 Gew.-% der gesamten bei der Pffropfpolymerisation einzusetzenden Monomeren zudosiert werden und der verbleibende Monomeranteil innerhalb der zweiten Hälfte der Gesamtmonomerzudosierzeit zudosiert wird.

25

5. Polymerzusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Erzeugung der Pffropfkautschukpolymerisate der Tem-

30

peraturunterschied zwischen Beginn und Ende der Pfpopfreaktion mindestens 15°C beträgt.

- 5 6. Verfahren zur Herstellung der Polymerzusammensetzungen gemäß Ansprüche 1 bis 5, wobei die Butadienpolymerisatlatice (A) und (B) erhalten werden durch Saatpolymerisation unter Verwendung von mindestens einem Butadienpolymerisatlatex (C) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 220 nm als Saatlatex und die Pfpopfkauschukkomponente III) erhalten wird durch Pfpopfpolymerisation in Gegenwart mindestens eines für (A) und 10 (B) als Saatlatex eingesetzten Butadienpolymerisatlatex (C).
7. Verfahren zur Herstellung von Polymerzusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten I), II), gegebenenfalls III) und IV) vermischt und bei erhöhter Temperatur compoun- 15 diert und extrudiert.
8. Verwendung der Polymerzusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Formteilen.
- 20 9. Formteile erhältlich aus Polymerzusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 7.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L51/04 C08L55/02 C08F279/02 C08F279/04 C08L25/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08F C09J C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 845 496 A (BAYER AG) 3 June 1998 (1998-06-03) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-6 ; Seite 3, Zeile 23 - Seite 4, Zeile 15 ; Beispiele ; Seite 3, Zeile 6-20 ; Seite 4, Zeile 41 - Seite 7, Zeile 40 * page 4, line 29-33 ----	1-9
X	EP 0 845 497 A (BAYER AG) 3 June 1998 (1998-06-03) * Ansprüche 1-6 ; Seite 3, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 1 ; Beispiele ; Seite 3, Zeile 5-17 * page 4, line 23 -page 7, line 36 ----- -/--	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 June 2001

Date of mailing of the international search report

13/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 741 853 A (PIEJKO KARL-ERWIN ET AL) 21 April 1998 (1998-04-21) * Zusammenfassung ; Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 3, Zeile 19 ; Spalte 3, Zeile 45 - Spalte 4, Zeile 5 ; Spalte 4, Zeile 25 - 67 ; Spalte 2, Zeile 4-61 ; Beispiele ; Ansprüche 1-13 * column 8, line 3-17 ---	1-9
X	EP 0 818 480 A (BAYER AG) 14 January 1998 (1998-01-14) * Seite 2, Zeile 44 - Seite 3, Zeile 30 ; Seite 3, Zeile 50 - Seite 4, Zeile 3 ; Seite 4, Zeile 18-51 ; Ansprüche 1-6 * examples 1-12 ---	1-9
X	US 5 674 940 A (EICHENAUER HERBERT ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) * Zusammenfassung ; Spalte 2, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 10 ; Beispiele * column 3, line 36 -column 4, line 34 ; claims 1-3 ---	1-9
A	US 4 874 815 A (BUBECK ROBERT A ET AL) 17 October 1989 (1989-10-17) * Ansprüche 1-10 ; Spalte 2, Zeile 64 - Spalte 3, Zeile 26 ; Spalte 3, Zeile 57-68 ; Beispiele * column 4, line 55 -column 5, line 6 ---	1-9
A	US 4 713 420 A (HENTON DAVID E) 15 December 1987 (1987-12-15) * Beispiele 1-35 ; Ansprüche 1-10 ; Spalte 3, Zeile 53 - Spalte 4, Zeile 27 * column 10, line 35 -column 11, line 48 ---	1-9
A	US 5 719 232 A (JANSEN ULRICH ET AL) 17 February 1998 (1998-02-17) examples 1-5 ---	1-9
A	EP 0 436 381 A (DOW CHEMICAL CO) 10 July 1991 (1991-07-10) * Seite 8, Zeile 49 - Seite 9, Zeile 7 * claims 1-10 -----	1-9

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0845496	A	03-06-1998	DE 19649255 A	04-06-1998
			AU 4688997 A	04-06-1998
			BR 9706037 A	06-07-1999
			JP 10158343 A	16-06-1998
			US 5883189 A	16-03-1999
EP 0845497	A	03-06-1998	DE 19649249 A	04-06-1998
			AU 722242 B	27-07-2000
			AU 4689097 A	04-06-1998
			BR 9706038 A	08-06-1999
			JP 10158342 A	16-06-1998
US 5741853	A	21-04-1998	US 5883190 A	16-03-1999
			DE 19520286 A	05-12-1996
			DE 59602592 D	09-09-1999
			EP 0745624 A	04-12-1996
			ES 2135817 T	01-11-1999
EP 0818480	A	14-01-1998	JP 8333500 A	17-12-1996
			DE 19627423 A	15-01-1998
			BR 9703891 A	03-11-1998
			JP 10067912 A	10-03-1998
			US 5969041 A	19-10-1999
US 5674940	A	07-10-1997	DE 4414124 A	26-10-1995
			DE 59503042 D	10-09-1998
			EP 0678531 A	25-10-1995
			ES 2119255 T	01-10-1998
US 4874815	A	17-10-1989	AU 594039 B	01-03-1990
			AU 5271686 A	07-08-1986
			CA 1266732 A	13-03-1990
			DE 3670498 D	23-05-1990
			EP 0190884 A	13-08-1986
			JP 8003023 B	17-01-1996
			JP 61203158 A	09-09-1986
			KR 9303476 B	22-04-1994
US 4713420	A	15-12-1987	NONE	
US 5719232	A	17-02-1998	DE 4414123 A	26-10-1995
			DE 59507266 D	30-12-1999
			EP 0678553 A	25-10-1995
			ES 2140573 T	01-03-2000
EP 0436381	A	10-07-1991	US 5041498 A	20-08-1991
			AU 6857290 A	04-07-1991
			BR 9006655 A	01-10-1991
			CA 2033464 A	03-07-1991
			CN 1053075 A	17-07-1991
			DE 69025740 D	11-04-1996
			DE 69025740 T	18-07-1996
			JP 4249510 A	04-09-1992
			US 5270387 A	14-12-1993

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L51/04 C08L55/02 C08F279/02 C08F279/04 C08L25/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08F C09J C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 845 496 A (BAYER AG) 3. Juni 1998 (1998-06-03) * Zusammenfassung ; Ansprüche 1-6 ; Seite 3, Zeile 23 - Seite 4, Zeile 15 ; Beispiele ; Seite 3, Zeile 6-20 ; Seite 4, Zeile 41 - Seite 7, Zeile 40 * Seite 4, Zeile 29-33 ---	1-9
X	EP 0 845 497 A (BAYER AG) 3. Juni 1998 (1998-06-03) * Ansprüche 1-6 ; Seite 3, Zeile 20 - Seite 4, Zeile 1 ; Beispiele ; Seite 3, Zeile 5-17 * Seite 4, Zeile 23 -Seite 7, Zeile 36 --- -/--	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juni 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/06/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 5 741 853 A (PIEJKO KARL-ERWIN ET AL) 21. April 1998 (1998-04-21) * Zusammenfassung ; Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 3, Zeile 19 ; Spalte 3, Zeile 45 - Spalte 4, Zeile 5 ; Spalte 4, Zeile 25 - 67 ; Spalte 2, Zeile 4-61 ; Beispiele ; Ansprüche 1-13 * Spalte 8, Zeile 3-17 ---	1-9
X	EP 0 818 480 A (BAYER AG) 14. Januar 1998 (1998-01-14) * Seite 2, Zeile 44 - Seite 3, Zeile 30 ; Seite 3, Zeile 50 - Seite 4, Zeile 3 ; Seite 4, Zeile 18-51 ; Ansprüche 1-6 * Beispiele 1-12 ---	1-9
X	US 5 674 940 A (EICHENAUER HERBERT ET AL) 7. Oktober 1997 (1997-10-07) * Zusammenfassung ; Spalte 2, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 10 ; Beispiele * Spalte 3, Zeile 36 -Spalte 4, Zeile 34 ; Ansprüche 1-3 ---	1-9
A	US 4 874 815 A (BUBECK ROBERT A ET AL) 17. Oktober 1989 (1989-10-17) * Ansprüche 1-10 ; Spalte 2, Zeile 64 - Spalte 3, Zeile 26 ; Spalte 3, Zeile 57-68 ; Beispiele * Spalte 4, Zeile 55 -Spalte 5, Zeile 6 ---	1-9
A	US 4 713 420 A (HENTON DAVID E) 15. Dezember 1987 (1987-12-15) * Beispiele 1-35 ; Ansprüche 1-10 ; Spalte 3, Zeile 53 - Spalte 4, Zeile 27 * Spalte 10, Zeile 35 -Spalte 11, Zeile 48 ---	1-9
A	US 5 719 232 A (JANSEN ULRICH ET AL) 17. Februar 1998 (1998-02-17) Beispiele 1-5 ---	1-9
A	EP 0 436 381 A (DOW CHEMICAL CO) 10. Juli 1991 (1991-07-10) * Seite 8, Zeile 49 - Seite 9, Zeile 7 * Ansprüche 1-10 -----	1-9

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0845496	A	03-06-1998	DE	19649255 A	04-06-1998
			AU	4688997 A	04-06-1998
			BR	9706037 A	06-07-1999
			JP	10158343 A	16-06-1998
			US	5883189 A	16-03-1999
EP 0845497	A	03-06-1998	DE	19649249 A	04-06-1998
			AU	722242 B	27-07-2000
			AU	4689097 A	04-06-1998
			BR	9706038 A	08-06-1999
			JP	10158342 A	16-06-1998
			US	5883190 A	16-03-1999
US 5741853	A	21-04-1998	DE	19520286 A	05-12-1996
			DE	59602592 D	09-09-1999
			EP	0745624 A	04-12-1996
			ES	2135817 T	01-11-1999
			JP	8333500 A	17-12-1996
EP 0818480	A	14-01-1998	DE	19627423 A	15-01-1998
			BR	9703891 A	03-11-1998
			JP	10067912 A	10-03-1998
			US	5969041 A	19-10-1999
US 5674940	A	07-10-1997	DE	4414124 A	26-10-1995
			DE	59503042 D	10-09-1998
			EP	0678531 A	25-10-1995
			ES	2119255 T	01-10-1998
US 4874815	A	17-10-1989	AU	594039 B	01-03-1990
			AU	5271686 A	07-08-1986
			CA	1266732 A	13-03-1990
			DE	3670498 D	23-05-1990
			EP	0190884 A	13-08-1986
			JP	8003023 B	17-01-1996
			JP	61203158 A	09-09-1986
			KR	9303476 B	22-04-1994
US 4713420	A	15-12-1987	KEINE		
US 5719232	A	17-02-1998	DE	4414123 A	26-10-1995
			DE	59507266 D	30-12-1999
			EP	0678553 A	25-10-1995
			ES	2140573 T	01-03-2000
EP 0436381	A	10-07-1991	US	5041498 A	20-08-1991
			AU	6857290 A	04-07-1991
			BR	9006655 A	01-10-1991
			CA	2033464 A	03-07-1991
			CN	1053075 A	17-07-1991
			DE	69025740 D	11-04-1996
			DE	69025740 T	18-07-1996
			JP	4249510 A	04-09-1992
			US	5270387 A	14-12-1993